

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022224 A1

(51) 国際特許分類:
C10G 25/00, C01B 3/38, C01F 17/00

B01J 20/06,

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010781

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 26 日 (26.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-259768 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002) JP
特願2003-150293 2003 年 5 月 28 日 (28.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高津 幸三 (TAKATSU, Kozo) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 竹越 岳二 (TAKEGOSHI, Gakuji) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADSORBENT FOR REMOVING SULFUR COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN AND FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: 硫黄化合物除去用吸着剤、水素の製造方法及び燃料電池システム

(57) Abstract: An adsorbent for removing sulfur compounds, which is capable of efficiently removing various sulfur compounds from a hydrocarbon fuel even at room temperature to a low concentration; a process for efficiently producing hydrogen that can be used in a fuel cell; and a fuel cell system wherein use is made of hydrogen obtained by the process. In particular, an adsorbent for removing sulfur compounds from a hydrocarbon fuel, comprising cerium oxide; a process for producing hydrogen for use in a fuel cell, comprising subjecting a hydrocarbon fuel to desulfurization treatment with the use of the above adsorbent so as to remove sulfur compounds and bringing the thus desulfurized fuel into contact with a partial oxidation reforming catalyst, an autothermal reforming catalyst or a steam reforming catalyst to thereby produce hydrogen for a fuel cell; and a fuel cell system wherein use is made of hydrogen obtained by this process.

(57) 要約: 炭化水素燃料中の各種の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、及び燃料電池用として使用できる水素を効率的に製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供する。酸化セリウムを含む炭化水素燃料中の硫黄化合物除去用吸着剤、及び上記吸着剤を用いて、炭化水素燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させて、燃料電池用水素を製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムである。

WO 2004/022224 A1

明 細 書

硫黄化合物除去用吸着剤、水素の製造方法及び燃料電池システム

技術分野

本発明は、硫黄化合物除去用吸着剤、水素の製造方法及び燃料電池システムに関し、さらに詳しくは、炭化水素燃料中の各種の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料から燃料電池用として使用できる水素を効果的に製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムに関するものである。

背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらにはLPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素の使用が研究されている。

これらのガス状又は液状炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、

該炭化水素を、改質触媒の存在下に部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質などで処理する方法が用いられている。

LPG、都市ガス、灯油などの炭化水素燃料を改質して燃料用水素を製造する場合、改質触媒の被毒を抑制するためには、燃料中の硫黄分を0.1ppm以下に低減させることが要求される。また、プロピレンやブテンなどは、石油化学製品の原料として使用する場合、やはり触媒の被毒を防ぐためには、硫黄分を0.1ppm以下に低減させることが要求される。

前記LPG中には、硫黄化合物として、一般にメチルメルカプタンや硫化カルボニル(COS)などに加えて、着臭剤として添加されたジメチルサルファイド(DMS)、*t*-ブチルメルカプタン(TBM)、メチルエチルサルファイドなどが含まれている。また、最近ジメチルエーテルなどの酸素含有炭化水素化合物を燃料として利用する計画が進められている。この酸素含有炭化水素自体は、硫黄化合物を含有していないが、漏洩対策から意図的に上記着臭剤の添加が検討されている。

LPGや都市ガスなどの炭化水素燃料中の硫黄化合物を吸着除去する各種吸着剤が知られている。しかしながら、これらの吸着剤は、150～300℃程度では高い脱硫性能を示すものがあるが、常温での脱硫性能については、必ずしも十分に満足し得るものではないのが実状であった。

例えば、疎水性ゼオライトにAg、Cu、Zn、Fe、Co、Niなどをイオン交換により担持させた脱硫剤（例えば特開2001-286753号公報参照）や、Y型ゼオライト、 β 型ゼオライト又はX型ゼオライトにAg又はCuを担持した脱硫剤（例えば、特開2001-305123号公報参照）が開示されている。しかしながら、これらの脱硫剤は、メルカプタン類やサルファイド類を室温において効率的に吸着除去し得るものの、硫化カルボニルをほとんど吸着しない。

また、銅-亜鉛系脱硫剤が開示されている（例えば、特開平2-302

496号公報参照)が、この脱硫剤においては、150℃以上の温度では各種硫黄化合物を吸着除去できるが、100℃以下の低い温度では、硫黄化合物に対する吸着性能が低い。さらに、アルミナなどの多孔質担体に銅を担持した脱硫剤が開示されている(例えば、特開2001-123188号公報参照)。この脱硫剤は100℃以下の温度でも使用できるとしているが、その吸着性能については十分に満足し得るものではない。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、炭化水素燃料中の各種の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料から燃料電池用として使用できる水素を効果的に製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、酸化セリウム、特に平均結晶子径が10nm以下のものは常温においても各種の硫黄化合物を吸着する能力に優れていること、そしてこの吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料を改質処理することにより、燃料電池用として使用できる水素が効果的に得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

- (1) 酸化セリウムを含むことを特徴とする炭化水素燃料中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (2) 比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (3) 比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

- (4) 酸化セリウムの一次粒子の平均結晶子径が10nm以下である上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (5) 昇温還元試験における600℃以下の温度での水素消費量が200μmol/g以上である酸化セリウムを含む上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (6) 昇温還元試験における600℃以下の温度での水素消費量が300μmol/g以上である酸化セリウムを含む上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (7) 酸化セリウムと、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 及びMgOの中から選ばれる少なくとも一種の酸化物との混合物を含む上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (8) 酸化セリウムに、周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持されてなる上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (9) 周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持された酸化セリウムを、400℃以下の温度で焼成処理してなる上記(8)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (10) 周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の担持量が、元素として吸着剤全量に基づき、1～90質量%である上記(8)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (11) 酸化セリウムが、セリウムとセリウム以外の周期表第2～16族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む複合酸化物である上記(1)記載の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (12) 炭化水素燃料が、LPG、都市ガス、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油あるいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、メタノール及びジメチルエーテルの中から選ばれる少なくとも一種の炭化

水素化合物又は酸素含有炭化水素化合物である上記（１）記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

（１３）上記（１）記載の吸着剤を用いて、炭化水素燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする水素の製造方法、

（１４）部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒がルテニウム系又はニッケル系触媒である上記（１３）記載の水素の製造方法、

（１５）脱硫処理を、水素と酸素をいずれも添加せずに行うものである上記（１３）記載の燃料電池用水素の製造方法、

（１６）硫黄化合物が、硫化カルボニル、二硫化炭素、硫化水素、メルカプタン類、サルファイド類及びチオフェン類から選ばれる少なくとも一種である上記（１３）記載の水素の製造方法、

（１７）脱硫処理を、２００℃以下の温度で行うものである上記（１３）記載の水素の製造方法、

（１８）脱硫処理を、１００℃以下の温度で行うものである上記（１３）記載の水素の製造方法、及び

（１９）上記（１３）～（１８）のいずれかに記載の製造方法で得られた水素を用いることを特徴とする燃料電池システム、
を提供するものである。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の燃料電池システムの一例を示す概略フロー図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の硫黄化合物除去用吸着剤は酸化セリウムを含むものであつて、炭化水素燃料中の各種の硫黄化合物の除去用として用いられる。

上記の硫黄化合物として、硫化カルボニル、二硫化炭素、硫化水素、単体硫黄、二酸化硫黄、メルカプタン類、サルファイド類、チオフェン類などを挙げることができる。

本発明の吸着剤は、それに含まれる酸化セリウムの形態については特に制限はなく、例えば下記の形態の吸着剤を挙げることができる。

(イ) 酸化セリウム又はセリウム以外の元素を含む複合酸化物（以下、 $Ce-M$ 複合酸化物と記す。）を単独で含む吸着剤。

(ロ) 酸化セリウム又は $Ce-M$ 複合酸化物と、他の金属酸化物との混合物を含む吸着剤。

(ハ) 酸化セリウム又は $Ce-M$ 複合酸化物からなる担体に活性金属種を担持したものを含む吸着剤。

(ニ) 酸化セリウム又は $Ce-M$ 複合酸化物及び他の金属酸化物からなる担体に活性金属種を担持したものを含む吸着剤。

(ホ) 耐火性多孔質担体に酸化セリウム又は $Ce-M$ 複合酸化物を担持したものを含む吸着剤。

(ヘ) 耐火性多孔質担体に酸化セリウム又は $Ce-M$ 複合酸化物を担持し、さらに活性金属種を担持したものを含む吸着剤。

前記 $Ce-M$ 複合酸化物を構成するセリウム以外の元素としては、周期表第2～16族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の金属元素を挙げるすることができる。このような $Ce-M$ 複合酸化物としては、 $Ce-Si$ 系複合酸化物、 $Ce-Zr$ 系複合酸化物、 $Ce-Si-Zr$ 系複合酸化物などを例示することができる。

前記(ロ)、(ニ)において、酸化セリウム又は $Ce-M$ 複合酸化物と併用される他の金属酸化物としては、例えば La 、 Sc 、 Y 、 Nd 、 Pr 、

S m、G d及びY bの中から選ばれる金属の酸化物を好ましく挙げることができる。これらの金属の酸化物は、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、前記（ハ）、（ニ）において、担体に担持される活性金属種としては、周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる元素、例えばC s、B a、Y b、T i、Z r、H f、N b、M o、W、M n、R e、F e、R u、C o、R h、I r、N i、P d、P t、C u、A g、A u、Z n、G a、I n、S n、B iなどを用いることができる。これらは一種を単独で担持させてもよく、二種以上を組み合わせて担持してもよい。また、これらの元素の状態は、酸化物、金属等特に制限はない。これらの元素のうち好ましいものは、炭化水素燃料中の硫黄化合物の種類や量にもよるが、A g、C u、N i、F e、M nなどである。

このような活性金属種を、酸化セリウム又はC e－M複合酸化物、あるいは酸化セリウム又はC e－M複合酸化物及び他の金属酸化物からなる担体に担持させることにより、得られる吸着剤の脱硫性能の向上を図ることができる。

前記活性金属種の担持量としては特に制限はないが、元素として担体との合計量に基づき、通常1～90質量%、好ましくは3～80質量%の範囲で選定される。

前記（ホ）、（ヘ）において、耐火性多孔質担体としては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、マグネシア、珪藻土、白土及び粘土などの中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

これらの耐火性多孔質担体に、酸化セリウム又はC e－M複合酸化物を担持してなる吸着剤も好ましく用いることができる。

本発明の吸着剤においては、酸化セリウムの含有量は、脱硫性能の点か

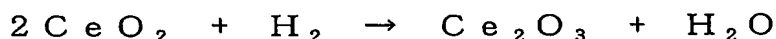
ら 3 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましい。

また、吸着剤中の酸化セリウムは、平均結晶子径が10 nm以下、好ましくは1~10 nmであることが、脱硫性能の点から好ましい。この酸化セリウムの平均結晶子径は吸着剤の調製時に制御することができる。

なお、ここでいう吸着剤中の酸化セリウムの平均結晶子径は、透過型電子顕微鏡により測定した粒子径である。粒子は必ずしも結晶である必要はなく、結晶、非晶にかかわらず一次粒子の粒子径をいう。ここでいう一次粒子とは、凝集していない粒子又は凝集体の単位となる粒子をいう。粒子が凝集し二次粒子、三次粒子等を形成している場合でも、酸化セリウムの平均結晶子径とは一次粒子の粒子径を指すものとする。観察される粒子の大きさが不揃いの場合は10個以上の一次粒子を任意に選択しその粒子径の平均値を求め、これを平均結晶子径とし、また、粒子形状が棒状あるいは針状である場合は、粒子の長さではなくその幅を粒子径とする。ただし、酸化セリウムが、アルミナなどの担体に担持されている場合は CeO_2 の平均結晶子径は担持されている酸化セリウムの一次粒子径を指し、また他の酸化物と固溶体を形成している場合は、セリウムを含有する固溶体粒子の一次粒子径を指すものとする。前記のような透過型電子顕微鏡による測定において、粒子の境界が明確に観察される時は自動カウンターなどを用いて測定することもできる。

さらに上記酸化セリウムは、脱硫性能の点から、昇温還元 (TPR) 試験における600℃以下の温度での水素消費量が200 $\mu\text{mol/g}$ 以上であるものが好ましく、300 $\mu\text{mol/g}$ 以上であるものがより好ましい。なお、この酸化セリウムの昇温還元試験においては、試料100 mgを用い、水素10容量%を含むアルゴンガスを20ミリリットル/minで導入し、10℃/minの速度で827℃まで昇温して、600℃以下の温度での水素消費量を求める。

酸化セリウムのTPR測定では、還元（ H_2 消費）によるピークが300～550℃程度の低温側と、827℃以上の高温側に観察される。酸化セリウムが水素で還元されると、次式のように CeO_2 が Ce_2O_3 に変化する。



TPRによる2つのピークについては、低温側のピークは粒子表面の CeO_2 面の還元、高温側のピークはバルク CeO_2 の還元によると考えられている。本発明者らの研究では、低温側のピーク（水素消費量）が大きい酸化セリウムほど、常温での脱硫性能に優れることが分かった。その理由については、必ずしも明確ではないが、300～550℃程度の温度で H_2 と反応（還元）する酸化セリウムの酸素が、硫黄化合物に対しては常温で反応して、硫黄化合物を化学吸着することによるものと推測される。

本発明の吸着剤は、脱硫性能の点から、比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。なお、吸着剤の比表面積は、例えばユアサイオニクス社製比表面積測定装置を用いて次のようにして行うことができる。

すなわち、試料約100mgを試料管に充填し、前処理として200℃で20分間窒素気流中で加熱脱水した。次に液体窒素温度で窒素（30%）／ヘリウム（70%）混合ガスを流通させ窒素を吸着させた後、脱離させTCD検出器で測定した窒素の吸着量から比表面積を求めた。

本発明の吸着剤の製造において、例えば酸化セリウム単独からなるものを製造する場合には、セリウム源、具体的にはセリウムの硝酸塩などを含む水溶液とアルカリ水溶液とを接触させて沈殿を生成させ、次いで該沈殿をろ過、水洗し、50～200℃程度の温度で乾燥したのち、250～500℃程度の温度で焼成処理後、打錠成形、押出成形などにより成形し、さらに所望粒径になるように粉碎すればよい。

また、耐火性多孔質担体に、酸化セリウムを担持させるには、従来公知の方法、例えばポアフィリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを用いることができる。この際、乾燥温度は、通常50～200℃程度であり、焼成温度は、通常250～500℃程度である。

さらに、酸化セリウムなどからなる担体に、前述の活性金属種を担持させるには、上記と同様に従来公知の方法、例えばポアフィリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを採用することができる。この際、乾燥温度は、通常50～200℃程度であり、また焼成温度は、400℃以下が好ましく、100～400℃の範囲がより好ましい。

このようにして得られた本発明の硫黄化合物除去用吸着剤は、炭化水素燃料に適用される。ここで、炭化水素燃料としては、例えばLPG、都市ガス、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油あるいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン及びブテンの中から選ばれる少なくとも一種の炭化水素化合物などのほか、酸素含有炭化水素化合物を挙げることができる。また、酸素含有炭化水素化合物としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテルなどのエーテル類の中から選ばれる少なくとも一種を挙げることができ、この中で特にジメチルエーテルが好ましい。

本発明の吸着剤が適用される炭化水素燃料含有ガス中の硫黄化合物の濃度としては、0.001～10,000容量ppmが好ましく、特に0.1～100容量ppmが好ましい。また、脱硫条件としては、通常温度は-50～200℃の範囲で選ばれ、GHSV（ガス時空間速度）は100～1,000,000 h^{-1} の範囲で選ばれる。

脱硫温度が200℃を超えると硫黄化合物の吸着が起こりにくくなる。好ましい温度は-50～120℃、より好ましくは-20～100℃の範囲である。また、好ましいGHSVは100～100,000 h^{-1} 、よ

り好ましくは $100 \sim 50,000 \text{ h}^{-1}$ の範囲である。

なお、上記脱硫処理において水素を添加すると、担持される金属種によっては脱硫性能が向上する場合もあるが、本発明の触媒においては必要としない。また、酸素の添加は、炭化水素燃料の燃焼（酸化）を伴う可能性があるので避けるべきである。

次に、本発明の燃料電池用として使用できる水素の製造方法においては、前述の本発明の吸着剤を用いて、炭化水素燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を改質することにより水素を製造する。

この際、改質方法として、部分酸化改質、オートサーマル改質、水蒸気改質などの方法を用いることができる。この改質方法においては、脱硫処理炭化水素燃料中の硫黄化合物の濃度は、各改質触媒の寿命の点から、 0.1 容量 ppm 以下が好ましく、特に 0.05 容量 ppm 以下が好ましい。

前記部分酸化改質は、炭化水素の部分酸化反応により、水素を製造する方法であって、部分酸化改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧 $\sim 5 \text{ MPa}$ 、反応温度 $400 \sim 1,100^\circ\text{C}$ 、 $\text{GHSV } 1,000 \sim 100,000 \text{ h}^{-1}$ 、酸素 (O_2) / 炭素比 $0.2 \sim 0.8$ の条件で改質反応が行われる。

また、オートサーマル改質は、部分酸化改質と水蒸気改質とを組み合わせた方法であって、オートサーマル改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧 $\sim 5 \text{ MPa}$ 、反応温度 $400 \sim 1,100^\circ\text{C}$ 、酸素 (O_2) / 炭素比 $0.1 \sim 1$ 、スチーム / 炭素比 $0.1 \sim 10$ 、 $\text{GHSV } 1,000 \sim 100,000 \text{ h}^{-1}$ の条件で改質反応が行われる。

さらに、水蒸気改質は、炭化水素に水蒸気を接触させて、水素を製造する方法であって、水蒸気改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧 $\sim 3 \text{ MPa}$ 、反応温度 $200 \sim 900^\circ\text{C}$ 、スチーム / 炭素比 $1.5 \sim 10$ 、 $\text{GHSV } 1,000 \sim 100,000 \text{ h}^{-1}$ の条件で改質反応が行われる。

本発明においては、前記の部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒、水蒸気改質触媒としては、従来公知の各触媒の中から適宜選択して用いることができるが、特にルテニウム系及びニッケル系触媒が好適である。また、これらの触媒の担体としては、酸化マンガ、酸化セリウム及びジルコニアの中から選ばれる少なくとも一種を含む担体を好ましく挙げることができる。該担体は、これらの金属酸化物のみからなる担体であってもよく、アルミナなどの他の耐火性多孔質無機酸化物に、上記金属酸化物を含有させてなる担体であってもよい。

本発明はまた、前記製造方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供する。以下に本発明の燃料電池システムについて添付第1図に従い説明する。

第1図は本発明の燃料電池システムの一例を示す概略フロー図である。第1図によれば、燃料タンク21内の燃料は、燃料ポンプ22を経て脱硫器23に流入する。脱硫器内には本発明の吸着剤を充填することができる。脱硫器23で脱硫された燃料は水タンクから水ポンプ24を経た水と混合した後、気化器1に導入されて気化され、次いで空気ブローア35から送り出された空気と混合され改質器31に送り込まれる。

改質器31の内部には前述の改質触媒が充填されており、改質器31に送り込まれた燃料混合物（水蒸気、酸素及び炭化水素燃料若しくは酸素含有炭化水素燃料を含む混合気体）から、前述した改質反応のいずれかによって水素又は合成ガスが製造される。

このようにして製造された水素又は合成ガスはCO変成器32、CO選択酸化器33を通じてそのCO濃度が燃料電池の特性に影響を及ぼさない程度まで低減される。これらの反応器に用いる触媒の例としては、CO変成器32では、鉄－クロム系触媒、銅－亜鉛系触媒あるいは貴金属系触媒が、CO選択酸化炉33では、ルテニウム系触媒、白金系触媒あるいはそ

これらの混合物等を挙げることができる。

燃料電池 34 は負極 34 A と正極 34 B との間に高分子電解質 34 C を備えた固体高分子型燃料電池である。負極側には上記の方法で得られた水素リッチガスが、正極側には空気ブロー 35 から送られる空気が、それぞれ必要に応じて適当な加湿処理を行った後（加湿装置は図示せず）導入される。

このとき負極側では水素ガスがプロトンとなり電子を放出する反応が進行し、正極側では酸素ガスが電子とプロトンを得て水となる反応が進行し、両極 34 A、34 B 間に直有電流が発生する。負極には、白金黒、活性炭担持の Pt 触媒あるいは Pt-Ru 合金触媒などが、正極には白金黒、活性炭担持の Pt 触媒などが用いられる。

負極 34 A 側に改質器 31 のバーナ 31 A を接続して余った水素を燃料とすることができる。また、正極 34 B 側に接続された気水分離器 36 において、正極 34 B 側に供給された空気中の酸素と水素との結合により生じた水と排気ガスとを分離し、水は水蒸気の生成に利用することができる。

なお、燃料電池 34 では、発電に伴って熱が発生するため、排熱回収装置 37 を付設してこの熱を回収して有効利用することができる。排熱回収装置 37 は、反応時に生じた熱を奪う熱交換機 37 A と、この熱交換器 37 A で奪った熱を水と熱交換するための熱交換器 37 B と、冷却器 37 C と、これら熱交換器 37 A、37 B 及び冷却器 37 C へ冷媒を循環させるポンプ 37 D とを備え、熱交換器 37 B において得られた温水は、他の設備などで有効利用することができる。

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、得られた脱硫剤における酸化セリウムの平均結晶子径、TPR 試

験による H_2 消費量（600℃以下）及び脱硫剤の比表面積は、明細書本文記載の方法に従って測定した。

実施例 1

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬工業（株）製〕470gを50℃に加温したイオン交換水1Lに溶解してなる溶液と、3モル/L濃度のNaOH水溶液を、混合液のpHが13を維持するように滴下混合し、この混合液を50℃に保持しながら1時間攪拌した。

次いで、生成した固形物をろ過したのち、イオン交換水20Lを用いて洗浄後、110℃送風乾燥機にて生成物を12時間乾燥し、さらに350℃にて3時間焼成処理した。その後、打錠成形し、粉碎することにより、粒径0.5～1.0mmの CeO_2 （A）からなる硫黄化合物除去用吸着剤（以下、脱硫剤と称す）を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

実施例 2

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬工業（株）製〕470gを50℃に加温したイオン交換水1Lに溶解してなる溶液と、30質量%濃度のアンモニア水を、混合液のpHが12を維持するように滴下混合し、この混合液を50℃に保持しながら1時間攪拌した。

次いで、生成した固形物をろ過したのち、イオン交換水20Lを用いて洗浄後、110℃送風乾燥機にて生成物を12時間乾燥し、さらに350℃にて3時間焼成処理した。その後、打錠成形し、粉碎することにより、粒径0.5～1.0mmの CeO_2 （B）からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

実施例 3

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬工業（株）製〕605g及び硝酸ジルコニル2水和物〔試薬特級、和光純薬工業（株）製〕52.0gを50℃に加温したイオン交換水1Lに溶解して調製液Aを得た。別

に3規定NaOH溶液を調製し調製液Bとした。調製液Aと調製液Bを混合液のpHを13.9に維持しながら滴下混合した後、この混合液を50℃に保持しながら1時間攪拌した。

次いで、イオン交換水で生成した固形物を洗浄、ろ過した後、送風乾燥機にて110℃で12時間乾燥し、さらに400℃で3時間焼成処理した。その後、生成物を打錠成形し粉砕することにより、平均粒径0.8mmのCeO₂とZrO₂との質量比50:50の混合物[CeO₂(50) - ZrO₂(50)]からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

実施例 4

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬工業(株)製〕310gを50℃に加温したイオン交換水60mLに溶解した。この溶液をアルミナ(KHD-24)400gに含浸した後、送風乾燥機にて110℃で12時間乾燥し、さらに400℃で3時間焼成処理した。その後、生成物を打錠成形し粉砕することにより、粒径0.5~1.0mmのAl₂O₃担体80質量部にCeO₂20質量部が担持されたCeO₂(20)/Al₂O₃(80)からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

比較例 1

実施例2で得たCeO₂(B)をマッフル炉に入れ、800℃にて6時間焼成処理することにより、CeO₂(C)からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

比較例 2~6

市販のMnO₂、ZnO、アルミナ、β型ゼオライト及び活性炭をそれぞれ比較例2~比較例6の脱硫剤とした。これらの脱硫剤の比表面積を第1表に示す。

試験例 1

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 6 で得られた各脱硫剤を各々 0.5 ～ 1 m m に成型し、脱硫剤 1 c m³ を内径 9 m m の脱硫管に充填した。常圧で脱硫剤温度を 20℃ とし、COS、ジメチルサルファイド (DMS)、トープチルメルカプタン (TBM) 及びジメチルジサルファイド (DMDS) を各 10 v o l p p m (合計 40 v o l p p m) 含むプロパンガスを、常圧、GHSV (ガス時空間速度) 30,000 h⁻¹ の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスの各硫黄化合物濃度をSCD (化学発光硫黄検出器) ガスクロマトグラフィーにより、1 時間毎に測定した。第 2 表に、硫黄化合物濃度が 0.1 v o l p p m を超える時間及び全硫黄吸着量を示した。

第1表

	脱硫剤成分	脱硫剤の 比表面積 (m ² /g)	CeO ₂	
			平均結晶子径 (nm)	H ₂ 消費量 [600℃以下] (μmol/g-CeO ₂)
実施例1	CeO ₂ (A)	147	5	466
実施例2	CeO ₂ (B)	121	3	326
比較例1	CeO ₂ (C)	21	20～100	102
実施例3	CeO ₂ (50)-ZrO ₂ (50)	125	10	2540
実施例4	CeO ₂ (20)/Al ₂ O ₃ (80)	204	10	1665
比較例2	MnO ₂	301		
比較例3	ZnO	18		
比較例4	アルミナ	271		(6)*
比較例5	β 型ゼオライト	638		
比較例6	活性炭	1080		

* () 内の数値はアルミナ 1g 当たりの値

第2表

	0.1ppm破過時間 (h)	全硫黄吸着量 (Sg/ml)
実施例1	5	1.42
実施例2	5	1.03
比較例1	2	0.70
実施例3	3	0.95
実施例4	2	0.62
比較例2	0	0.11
比較例3	0	0.19
比較例4	0	0.38
比較例5	0	0.53

第1表、第2表から分かるように、比較例の多孔質体からなる脱硫剤は、硫黄化合物濃度を0.1ppm以下に下げることが困難であったが、特定の酸化セリウムを含む実施例の脱硫剤は、顕著な脱硫性能を示した。

実施例5～10

酸化セリウム(A)に、第3表に示す金属の塩を含浸させ、120℃で乾燥したのち、400℃で焼成処理を行い第3表に示す金属種を、全量に基づき10質量%担持してなる脱硫剤を得た。

比較例7

β型ゼオライトに、全量に基づきAgを10質量%担持してなる脱硫剤を得た。

試験例2

実施例5～10及び比較例7の各脱硫剤を0.5～1mmに成型し、脱硫剤1cm³を内径9mmの脱硫管に充填した。常圧で脱硫剤温度を20℃とし、COS40volppmを含むプロパンガスを、常圧、GHSV30,000h⁻¹の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスのCOS濃度をSCD(化学発光硫黄検出器)ガスクロマトグラフィーにより、1時間毎に測定した。第3表に、COS濃度が0.

1 v o l p p m を超える時間を示した。

第3表

	担体の種類	担持金属		0.1volppmを超える 流出時間[COS] (h)
		種類	担持量 (質量%)	
実施例5	CeO ₂ (A)	—	—	9
実施例6	CeO ₂ (A)	Ag	10	15
実施例7	CeO ₂ (A)	Cu	10	11
実施例8	CeO ₂ (A)	Ni	10	15<
実施例9	CeO ₂ (A)	Fe	10	15
実施例10	CeO ₂ (A)	Mn	10	15<
比較例7	β型ゼオライト	Ag	10	0

第3表から分かるように、硫化カルボニルの除去には、Ni / CeO₂ 及び Mn / CeO₂ が優れている。

実施例 11 ~ 15

酸化セリウム (A) に硝酸銀溶液を用いて全量に基づき Ag を 10 質量% 含浸担持させ、120℃で乾燥 (焼成) したのち、さらに第4表に示す温度で焼成処理して、脱硫剤を得た。

試験例 3

実施例 11 ~ 15 の脱硫剤を 0.5 ~ 1 mm に成型し、脱硫剤 1 cm³ を内径 9 mm の脱硫管に充填した。常圧で脱硫剤温度を 20℃ とし、ジメチルサルファイド (DMS) 40 v o l p p m を含むプロパンガスを、常圧、GHSV 30, 000 h⁻¹ の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスのジメチルサルファイド濃度を SCD (化学発光硫黄検出器) ガスクロマトグラフィーにより、1 時間毎に測定した。第4表に、ジメチルサルファイド濃度が 0.1 v o l p p m を超える時間を示した。

第4表

	担体の種類	担持金属		焼成温度 (°C)	0.1volppmを超える 流出時間[DMS] (h)
		種類	担持量 (質量%)		
実施例11	CeO ₂ (A)	Ag	10	500	6
実施例12	CeO ₂ (A)	Ag	10	400	10
実施例13	CeO ₂ (A)	Ag	10	300	12
実施例14	CeO ₂ (A)	Ag	10	200	13
実施例15	CeO ₂ (A)	Ag	10	120	14

第4表から、120～500℃の焼成温度範囲では、焼成温度が低いほど、ジメチルサルファイドが0.1volppmを超える時間が長くなり、吸着量が増大していることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、炭化水素燃料中の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料から、燃料電池用として使用できる水素を効果的に製造する方法、及びこの方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 酸化セリウムを含むことを特徴とする炭化水素燃料中の硫黄化合物除去用吸着剤。
2. 比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。
3. 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。
4. 酸化セリウムの一次粒子の平均結晶子径が 10 nm 以下である請求項 1 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。
5. 昇温還元試験における 600°C 以下の温度での水素消費量が $200 \mu\text{mol}/\text{g}$ 以上である酸化セリウムを含む請求項 1 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。
6. 昇温還元試験における 600°C 以下の温度での水素消費量が $300 \mu\text{mol}/\text{g}$ 以上である酸化セリウムを含む請求項 1 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。
7. 酸化セリウムと、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び MgO の中から選ばれる少なくとも一種の酸化物との混合物を含む請求項 1 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

8. 酸化セリウムに、周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持されてなる請求項1記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

9. 周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持された酸化セリウムを、400℃以下の温度で焼成処理してなる請求項8記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

10. 周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の担持量が、元素として吸着剤全量に基づき、1～90質量%である請求項8記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

11. 酸化セリウムが、セリウムとセリウム以外の周期表第2～16族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む複合酸化物である請求項1記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

12. 炭化水素燃料が、LPG、都市ガス、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油あるいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、メタノール及びジメチルエーテルの中から選ばれる少なくとも一種の炭化水素化合物又は酸素含有炭化水素化合物である請求項1記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

13. 請求項1記載の吸着剤を用いて、炭化水素燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする水素の製造方法。

14. 部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒がルテニウム系又はニッケル系触媒である請求項13記載の水素の製造方法。

15. 脱硫処理を、水素と酸素をいずれも添加せずに行うものである請求項13記載の水素の製造方法。

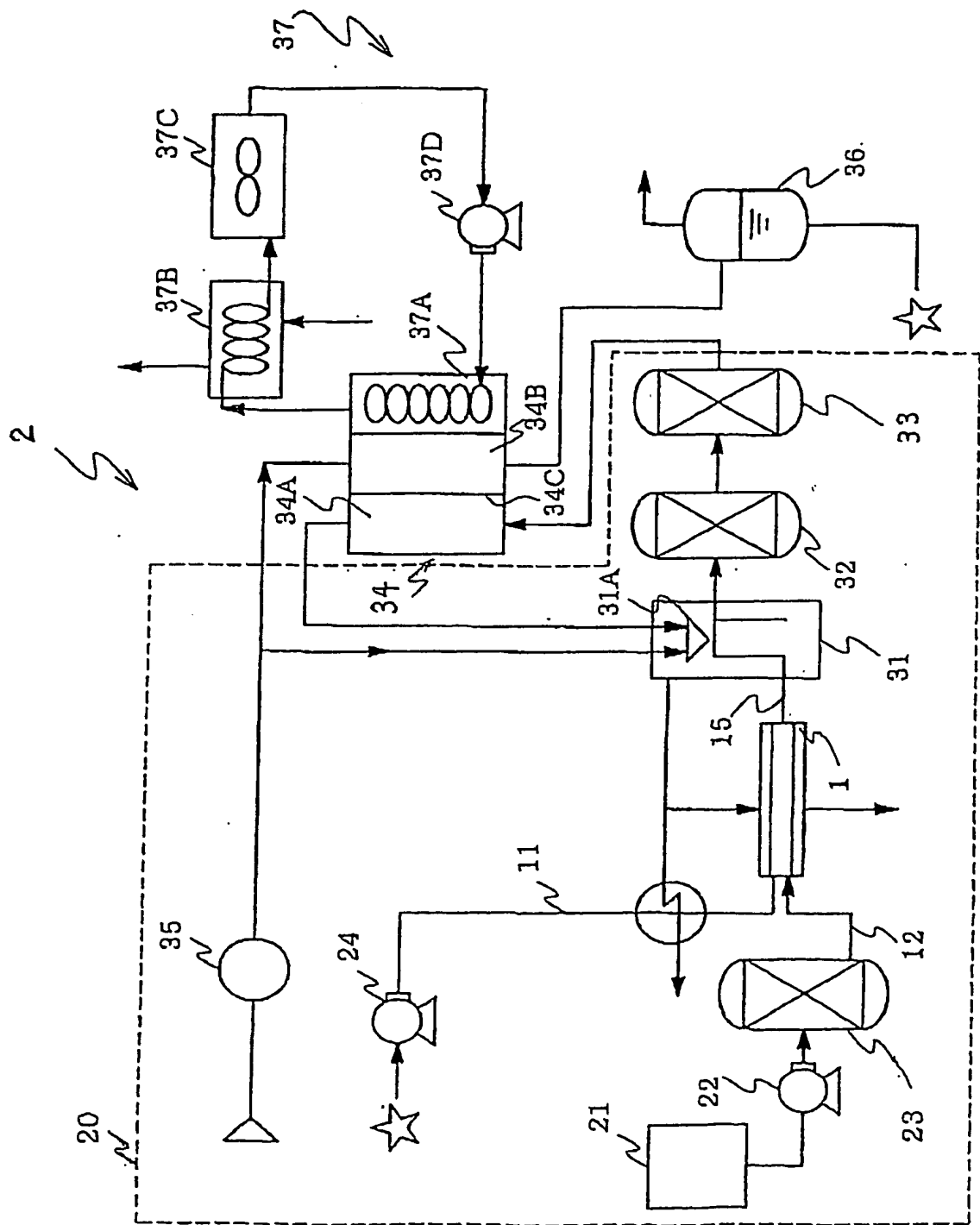
16. 硫黄化合物が、硫化カルボニル、二硫化炭素、硫化水素、メルカプタン類、サルファイド類及びチオフェン類から選ばれる少なくとも一種である請求項13記載の水素の製造方法。

17. 脱硫処理を、200℃以下の温度で行うものである請求項13記載の水素の製造方法。

18. 脱硫処理を、100℃以下の温度で行うものである請求項13記載の水素の製造方法。

19. 請求項13～18のいずれかに記載の製造方法で得られた水素を用いることを特徴とする燃料電池システム。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J20/06, C10G25/00, C01B3/38, C01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J20/06, C10G25/00, C01B3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-279260 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; page 3, Par. No. [0006] to page 5, Par. No. [0023] & EP 1270069 A1 & WO 01/72417 A1	1-19
X	WO 02/66578 A2 (BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.), 29 August, 2002 (29.08.02), Full text (Family: none)	1-12
X	US 5426083 A (AMOCO CORP.), 20 June, 1995 (20.06.95), Full text & JP 10-501171 A & WO 95/32797 A1 & EP 762930 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2003 (04.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10781

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-165805 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims; page 2, Par. No. [0001] to page 3, Par. No. [0016] (Family: none)	1-6, 12
X	JP 10-151341 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; page 2, Par. No. [0001] to page 3, Par. No. [0017] (Family: none)	1-6, 8-12
A	EP 318808 A2 (KATALISTIKS INTERNATIONAL INC.), 07 June, 1989 (07.06.89), Full text & JP 1-236297 A & US 4957718 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/06, C10G25/00, C01B3/38, C01F17/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/06, C10G25/00, C01B3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2003
 日本国登録実用新案公報 1994-2003
 日本国実用新案登録公報 1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-279260 A (出光興産株式会社), 2001. 10. 10, 特許請求の範囲, 第3頁【0006】 - 第5頁【0023】 & EP 1270069 A1 & WO 01/72417 A1	1-19
X	WO 02/66578 A2 (BP CORPORATION NORTH AMERICA IN C.), 2002. 08. 29, 全文, (ファミリーなし)	1-12
X	US 5426083 A (AMOCO CORPORATION), 1995. 06. 20, 全文 & JP 10-501171 A	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

印

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& WO 95/32797 A1 & EP 762930 A	
X	JP 10-165805 A (堺化学工業株式会社), 1998.06.23, 特許請求の範囲, 第2頁段落【0001】 -第3頁段落【0016】, (ファミリーなし)	1-6, 12
X	JP 10-151341 A (堺化学工業株式会社), 1998.06.09, 特許請求の範囲, 第2頁段落【0001】 -第3頁段落【0017】, (ファミリーなし)	1-6, 8-12
A	EP 318808 A2 (KATALISTIKS INTERNATIONAL INC.), 1989.06.07, 全文 & JP 1-236297 A & US 4957718 A	1-19